

Num sistema tridimensional, a equação de Schrödinger fica

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(x, y, z, t) + U(x, y, z, t) \Psi(x, y, z, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, y, z, t)}{\partial t} \quad (9.54)$$

que também é chamada de equação de Schrödinger dependente do tempo.

Para exemplificar a resolução da equação de Schrödinger, vamos aplicá-la a um problema físico real: o átomo de hidrogênio ou de qualquer átomo semelhante ao hidrogênio, desde que tenha apenas 1 elétron (por exemplo, um átomo de hélio ionizado, ou um de lítio duas vezes ionizado), para obter a função de onda $\Psi(x, y, z, t)$ ²⁰.

9.3.1 O Átomo de Hidrogênio

Para o problema do átomo de hidrogênio, a energia potencial relevante é a energia potencial elétrica associada ao único elétron deste átomo e o núcleo do átomo, que tem uma carga positiva Ze , sendo Z o número de prótons do núcleo, também chamado de número atômico, e e o valor em módulo da carga do elétron ($e = 1,6 \times 10^{-19}$ C). Para simplificar, vamos considerar que o núcleo esteja numa posição fixa e que o elétron esteja orbitando em torno dele a uma distância r . Para que esta suposição se justifique, é necessário utilizar o conceito de massa reduzida, pois o núcleo tem uma massa M grande quando comparada com a massa m do elétron, mas não tão grande assim que possa ser considerada infinita. Portanto, um orbitaria ao redor do outro, e nenhum estaria fixo. Para que possamos supor que o núcleo esteja parado, devemos corrigir a massa do elétron, que fica sendo a massa reduzida μ , dada por

$$\mu = \frac{mM}{M + m}$$

Com esta suposição, o núcleo fica fixo, e o elétron, de massa reduzida μ , orbita ao redor dele a uma distância r . A energia potencial elétrica neste caso é

$$U(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{-Ze^2}{r}$$

o que sugere um sistema de coordenadas esféricas, por causa da simetria esférica da energia potencial. Portanto, queremos resolver a equação de Schrö-

dingar em coordenadas esféricas

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi(r, \theta, \phi, t) + U(r) \Psi(r, \theta, \phi, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(r, \theta, \phi, t)}{\partial t} \quad (9.55)$$

A primeira coisa a fazer é separar a parte temporal da parte espacial. Para tanto, vamos supor que

$$\Psi(r, \theta, \phi, t) = \psi(r, \theta, \phi) T(t)$$

que, colocado na equação, resulta em

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 [\psi(r, \theta, \phi) T(t)] + U(r) [\psi(r, \theta, \phi) T(t)] = i\hbar \frac{\partial [\psi(r, \theta, \phi) T(t)]}{\partial t}$$

ou

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} T(t) \nabla^2 \psi(r, \theta, \phi) + U(r) [\psi(r, \theta, \phi) T(t)] = i\hbar \psi(r, \theta, \phi) \frac{\partial T(t)}{\partial t}$$

Dividindo esta expressão por $\psi(r, \theta, \phi) T(t)$, obtemos

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\psi(r, \theta, \phi)} \nabla^2 \psi(r, \theta, \phi) + U(r) = i\hbar \frac{1}{T} \frac{dT}{dt}$$

Nesta equação, o lado direito depende no máximo de t , enquanto que o lado esquerdo depende apenas das coordenadas espaciais. Para que sejam iguais, é preciso que ambos sejam uma constante numérica c , ou seja,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\psi(r, \theta, \phi)} \nabla^2 \psi(r, \theta, \phi) + U(r) = i\hbar \frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = c$$

o que resulta nas equações

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\psi(r, \theta, \phi)} \nabla^2 \psi(r, \theta, \phi) + U(r) = c$$

e

$$i\hbar \frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = c$$

²⁰ Note que já resolvemos o oscilador harmônico quântico no capítulo 7.

Vamos resolver primeiro esta última. Ela pode ser reescrita como

$$\frac{dT}{T} = \frac{c}{i\hbar} dt$$

que pode ser integrada, resultando em

$$\int \frac{dT}{T} = \frac{c}{i\hbar} \int dt$$

$$\ln T - \ln T_0 = -\frac{ic}{\hbar} t$$

$$T(t) = T_0 e^{-\frac{ic}{\hbar} t}$$

Fazendo uma análise dimensional do expoente, podemos encontrar as unidades da constante c , que são

$$\left[\frac{ic}{\hbar} t \right] = 1$$

$$\left[\frac{c}{\hbar} \right] [t] = 1$$

$$\left[\frac{c}{J \cdot s} \right] [s] = 1$$

$$[c] = [J]$$

e o resultado é que a constante c tem dimensões de energia. Na verdade, ela é de fato a energia do sistema, e assim, para a parte temporal, o resultado é

$$T(t) = T_0 e^{-i \frac{E}{\hbar} t} \quad (9.56)$$

Voltamos agora à outra equação, que fica

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\psi(r, \theta, \phi)} \nabla^2 \psi(r, \theta, \phi) + U(r) = E$$

ou

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \psi(r, \theta, \phi) + U(r) \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi)$$

Esta equação é chamada de equação de Schrödinger independente do tempo. Sempre que o potencial não for função explícita do tempo, será possível separar a parte temporal da espacial, e o resultado, para $T(t)$, será sempre o

mesmo. Para resolver a parte espacial, precisamos do Laplaciano em esféricas, que é (ver equação B.25 no apêndice B)

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

Supondo que a solução é separável e que ela é dada por $\psi(r, \theta, \phi) = \frac{R(r)}{r} \Theta(\theta) \Phi(\phi)$, obtemos, substituindo esta expressão na equação acima,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \left[\frac{R(r)}{r} \Theta(\theta) \Phi(\phi) \right] + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left[\frac{R(r)}{r} \Theta(\theta) \Phi(\phi) \right] \right) \right. \\ \left. + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \left[\frac{R(r)}{r} \Theta(\theta) \Phi(\phi) \right] \right\} + U(r) \left[\frac{R(r)}{r} \Theta(\theta) \Phi(\phi) \right] = E \left[\frac{R(r)}{r} \Theta(\theta) \Phi(\phi) \right]$$

ou

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left\{ \Theta(\theta) \Phi(\phi) \frac{\partial^2 R(r)}{\partial r^2} + \frac{R(r) \Phi(\phi)}{r^3 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Theta(\theta)}{\partial \theta} \right) \right. \\ \left. + \frac{R(r) \Theta(\theta)}{r^3 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi(\phi)}{\partial \phi^2} \right\} + \frac{U(r)}{r} R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi) \\ = \frac{E}{r} R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi)$$

Dividindo esta expressão por $R(r) \Theta(\theta) \Phi(\phi)$, obtemos

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left\{ \frac{1}{R} \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} \right\} + \frac{U(r)}{r} = E$$

Agora, multiplicamo-la por $-\frac{2\mu r^2 \sin^2 \theta}{\hbar^2}$, o que resulta em

$$\frac{r^2 \sin^2 \theta}{R} \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} \\ - \frac{2\mu r^2 \sin^2 \theta}{\hbar^2} U(r) = - \frac{2\mu r^2 \sin^2 \theta}{\hbar^2} E$$

Vamos isolar o termo em Φ , ou seja,

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = \frac{2\mu r^2 \sin^2 \theta}{\hbar^2} [U(r) - E] - \frac{r^2 \sin^2 \theta}{R} \frac{d^2 R}{dr^2} - \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right)$$

A dependência em ϕ está apenas do lado esquerdo, enquanto que o lado direito depende no máximo de r e θ . Portanto, ambos são iguais a uma constante, que consideraremos $-m^2$. Assim,

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = \frac{2\mu r^2 \sin^2 \theta}{\hbar^2} [U(r) - E] - \frac{r^2 \sin^2 \theta}{R} \frac{d^2 R}{dr^2} - \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = -m^2$$

ou ainda,

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = -m^2$$

e

$$\frac{2\mu r^2 \sin^2 \theta}{\hbar^2} [U(r) - E] - \frac{r^2 \sin^2 \theta}{R} \frac{d^2 R}{dr^2} - \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = -m^2$$

Vamos resolver a primeira equação. Ela pode ser reescrita como

$$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + m^2 \Phi = 0$$

que tem a equação característica

$$p^2 + m^2 = 0 \Rightarrow p = \pm im$$

e a solução é formada por

$$\Phi(\phi) = A_m e^{im\phi} + B_m e^{-im\phi}$$

sendo que, para que a função de onda seja unívoca, é preciso que m seja um número inteiro (há uma semelhança muito grande entre este problema e a solução da equação de Laplace em coordenadas esféricas).

Para continuar a resolução, dividimos a segunda equação diferencial por $\sin^2 \theta$, o que resulta em

$$\frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [U(r) - E] - \frac{r^2}{R} \frac{d^2 R}{dr^2} - \frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = -\frac{m^2}{\sin^2 \theta}$$

Separando os termos em r e θ e multiplicando a equação por -1 , obtemos

$$\frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [E - U(r)] + \frac{r^2}{R} \frac{d^2 R}{dr^2} = -\frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{m^2}{\sin^2 \theta}$$

Como antes, podemos separar as duas equações através da constante $l(l+1)$, isto é,

$$\frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [E - U(r)] + \frac{r^2}{R} \frac{d^2 R}{dr^2} = -\frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{m^2}{\sin^2 \theta} = l(l+1)$$

que fornece as equações

$$\frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [E - U(r)] + \frac{r^2}{R} \frac{d^2 R}{dr^2} = l(l+1)$$

e

$$-\frac{1}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{m^2}{\sin^2 \theta} = l(l+1)$$

Para a segunda, chamamos $x = \cos \theta$, e assim,

$$\frac{d}{d\theta} = \frac{dx}{d\theta} \frac{d}{dx} = -\sin \theta \frac{d}{dx}$$

e a equação fica

$$-\frac{\sin \theta}{\Theta \sin \theta} \frac{d}{dx} \left(\sin^2 \theta \frac{d\Theta}{dx} \right) + \frac{m^2}{1-x^2} = l(l+1)$$

ou

$$\frac{d}{dx} \left[(1-x^2) \frac{d\Theta}{dx} \right] - \frac{m^2}{1-x^2} \Theta + l(l+1) \Theta = 0$$

ou ainda,

$$(1-x^2) \frac{d^2 \Theta}{dx^2} - 2x \frac{d\Theta}{dx} + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right] \Theta = 0$$

que é a equação generalizada de Legendre 7.17, que apareceu também no cálculo do potencial em coordenadas esféricas. As soluções são as funções generalizadas de Legendre $P_{l,m}(x)$. No entanto, lembrando a definição dos harmônicos esféricos $Y_{l,m}(\theta, \phi)$, equação 9.42

$$Y_{l,m}(\theta, \phi) = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} P_{l,m}(\cos \theta) e^{im\phi}$$

podemos incorporar as soluções das partes angulares nos harmônicos esféricos. Assim, a parte angular da solução geral será

$$\Theta_l(\theta) \Phi_m(\phi) = A_{lm} Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

A equação para R pode ser reescrita como

$$r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} [E - U(r)] R - l(l+1)R = 0$$

Explicitando a energia potencial elétrica, temos

$$r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2\mu E r^2}{\hbar^2} R + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} R - l(l+1)R = 0$$

Esta equação é aparentemente bastante complicada, e precisamos utilizar algumas manipulações físicas e matemáticas para resolvê-la. Primeiro, vamos reescrevê-la da seguinte forma:

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{2\mu E}{\hbar^2} R + \frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} R - \frac{l(l+1)}{r^2} R = 0$$

Agora, vamos fazer a substituição de variáveis

$$\rho = \frac{\sqrt{8\mu|E|}}{\hbar} r$$

de modo que

$$\frac{dR}{dr} = \frac{d\rho}{dr} \frac{dR}{d\rho} = \frac{\sqrt{8\mu|E|}}{\hbar} \frac{dR}{d\rho}$$

e

$$\frac{d^2 R}{dr^2} = \frac{d}{dr} \left(\frac{\sqrt{8\mu|E|}}{\hbar} \frac{dR}{d\rho} \right) = \frac{\sqrt{8\mu|E|}}{\hbar} \frac{d\rho}{dr} \frac{d^2 R}{d\rho^2} = \frac{8\mu|E|}{\hbar^2} \frac{d^2 R}{d\rho^2}$$

Fazendo esta substituição na equação diferencial, obtemos

$$\frac{8\mu|E|}{\hbar^2} \frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{2\mu E}{\hbar^2} R + \frac{2\mu}{\hbar^2} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \rho} R - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \frac{8\mu|E|}{\hbar^2} R = 0$$

Vamos fazer mais uma substituição de variáveis, chamando

$$\lambda = \sqrt{\frac{\mu}{2|E|}} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar}$$

ou seja,

$$\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 \hbar} = \sqrt{\frac{2|E|}{\mu}} \lambda$$

e então,

$$8\mu|E| \frac{d^2 R}{d\rho^2} + 2\mu ER + 2\mu\lambda \frac{\sqrt{16|E|^2}}{\rho} R - \frac{l(l+1)}{\rho^2} 8\mu|E|R = 0$$

ou

$$|E| \frac{d^2 R}{d\rho^2} + \frac{E}{4} R + \frac{|E|\lambda}{\rho} R - \frac{l(l+1)}{\rho^2} |E|R = 0$$

Para que possamos simplificar ainda mais esta expressão, precisamos conhecer o sinal da energia E , pois, se $E > 0$, $|E| = E$, e se $E < 0$, $|E| = -E$. Inicialmente, vamos fazer uma análise clássica.

Classicamente (e quanticamente), a energia potencial elétrica deste sistema é

$$U = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

e a energia cinética pode ser achada se considerarmos que a força elétrica é a força centrípeta que mantém o elétron na órbita, ou seja,

$$\begin{aligned} F_{el} &= F_c \\ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r^2} &= \frac{\mu v^2}{r} \\ v^2 &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{\mu r} \end{aligned}$$

A energia cinética é

$$K = \frac{1}{2} \mu v^2 = \frac{1}{2} \mu \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{\mu r} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

Somando a energia cinética com a potencial, temos a energia mecânica total, ou seja,

$$E = K + U = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \frac{Ze^2}{r}$$

e a energia total é negativa. Na verdade, este resultado já era esperado, por causa da forma da dependência do potencial com a posição r . Sempre, nestes casos, os sistemas ligados têm energia total negativa.

Sob o ponto de vista quântico, o átomo de hidrogênio continua sendo um sistema ligado, e ele também terá uma energia total negativa. Assim, voltando à equação diferencial anterior, temos $|E| = -E$, e o resultado é

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} - \frac{1}{4} R + \frac{\lambda}{\rho} R - \frac{l(l+1)}{\rho^2} R = 0$$

ou ainda,

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} R + \left[\frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} \right] R = 0$$

Matematicamente, o próximo passo seria tentar resolver este problema pelo método de Fröbenius. No entanto, como fizemos no caso do oscilador harmônico quântico, primeiro vamos estudar fisicamente o comportamento desta equação quando $\rho \rightarrow \infty$, lembrando que a função de onda deve permanecer sempre finita.

Quando $\rho \rightarrow \infty$, temos a equação diferencial

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} - \frac{1}{4} R = 0$$

que possui a equação característica

$$m^2 - \frac{1}{4} = 0 \quad \Rightarrow \quad m = \pm \frac{1}{2}$$

o que resulta nas funções

$$e^{\frac{1}{2}\rho}, \quad e^{-\frac{1}{2}\rho}$$

Entretanto, quando $\rho \rightarrow \infty$, a primeira diverge e não é aceitável fisicamente. Resta, portanto, a segunda. Assim, explicitamente impomos que as soluções possíveis para a equação diferencial inicial sejam dadas por

$$R(\rho) = F(\rho)e^{-\frac{1}{2}\rho}$$

Agora, aplicamos esta condição na equação diferencial. Precisamos achar

$$\frac{dR}{d\rho} = \frac{dF}{d\rho} e^{-\frac{1}{2}\rho} - \frac{1}{2} F e^{-\frac{1}{2}\rho} = \left[\frac{dF}{d\rho} - \frac{1}{2} F \right] e^{-\frac{1}{2}\rho}$$

e

$$\frac{d^2 R}{d\rho^2} = \frac{d^2 F}{d\rho^2} e^{-\frac{1}{2}\rho} - \frac{1}{2} \frac{dF}{d\rho} e^{-\frac{1}{2}\rho} + \frac{1}{4} F e^{-\frac{1}{2}\rho} = \left[\frac{d^2 F}{d\rho^2} - \frac{dF}{d\rho} + \frac{1}{4} F \right] e^{-\frac{1}{2}\rho}$$

Substituindo estas expressões na equação diferencial, encontramos

$$\begin{aligned} \left[\frac{d^2 F}{d\rho^2} - \frac{dF}{d\rho} + \frac{1}{4} F \right] e^{-\frac{1}{2}\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} F e^{-\frac{1}{2}\rho} + \left[\frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} \right] F e^{-\frac{1}{2}\rho} &= 0 \\ \frac{d^2 F}{d\rho^2} - \frac{dF}{d\rho} + \frac{1}{4} F - \frac{l(l+1)}{\rho^2} F + \left[\frac{\lambda}{\rho} - \frac{1}{4} \right] F &= 0 \\ \frac{d^2 F}{d\rho^2} - \frac{dF}{d\rho} + \left[\frac{\lambda}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] F &= 0 \end{aligned}$$

Portanto, vamos precisar resolver a equação diferencial

$$\frac{d^2 F}{d\rho^2} - \frac{dF}{d\rho} + \left[\frac{\lambda}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] F = 0$$

e o método indicado é o método de Fröbenius, pois há um ponto singular em $\rho = 0$. Todavia, este ponto singular é regular, como pode ser visto se multiplicarmos o termo em F por ρ^2 . Assim, reescrevendo a equação diferencial na forma

$$\rho^2 \frac{d^2 F}{d\rho^2} - \rho^2 \frac{dF}{d\rho} + \left[\lambda\rho - l(l+1) \right] F = 0$$

e supondo uma solução em série do tipo

$$F = \rho^c \sum_{n=0}^{\infty} a_n \rho^n = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \rho^{n+c}$$

encontramos

$$\frac{dF}{d\rho} = \sum_{n=0}^{\infty} (n+c) a_n \rho^{n+c-1}$$

e

$$\frac{d^2 F}{d\rho^2} = \sum_{n=0}^{\infty} (n+c)(n+c-1) a_n \rho^{n+c-2}$$

A equação diferencial fica

$$\begin{aligned} \rho^2 \sum_{n=0}^{\infty} (n+c)(n+c-1) a_n \rho^{n+c-2} - \rho^2 \sum_{n=0}^{\infty} (n+c) a_n \rho^{n+c-1} \\ + \lambda \rho \sum_{n=0}^{\infty} a_n \rho^{n+c} - l(l+1) \sum_{n=0}^{\infty} a_n \rho^{n+c} = 0 \end{aligned}$$

ou

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} (n+c)(n+c-1) a_n \rho^{n+c} - \sum_{n=0}^{\infty} (n+c) a_n \rho^{n+c+1} \\ + \lambda \sum_{n=0}^{\infty} a_n \rho^{n+c+1} - l(l+1) \sum_{n=0}^{\infty} a_n \rho^{n+c} = 0 \end{aligned}$$

Vamos passar todas para o mesmo expoente em ρ . Para o segundo e terceiro termos, chamamos $m = n + 1$, ou $n = m - 1$. Assim,

$$\sum_{n=0}^{\infty} (n+c) a_n \rho^{n+c+1} = \sum_{m=1}^{\infty} (m+c-1) a_{m-1} \rho^{m+c}$$

e

$$\lambda \sum_{n=0}^{\infty} a_n \rho^{n+c+1} = \lambda \sum_{m=1}^{\infty} a_{m-1} \rho^{m+c}$$

Lembrando que os índices n e m são "mudos", voltamos para o índice n , ou seja,

$$\sum_{n=1}^{\infty} (n+c-1) a_{n-1} \rho^{n+c}$$

e

$$\lambda \sum_{n=1}^{\infty} a_{n-1} \rho^{n+c}$$

Voltando à equação, temos

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} (n+c)(n+c-1) a_n \rho^{n+c} - \sum_{n=1}^{\infty} (n+c-1) a_{n-1} \rho^{n+c} \\ + \lambda \sum_{n=1}^{\infty} a_{n-1} \rho^{n+c} - l(l+1) \sum_{n=0}^{\infty} a_n \rho^{n+c} = 0 \end{aligned}$$

A faixa comum dos índices começa em $n = 1$, portanto explicitamos os termos com $n = 0$ na primeira e na última somatória

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{\infty} (n+c)(n+c-1) a_n \rho^{n+c} = c(c-1) a_0 \rho^c \\ + \sum_{n=1}^{\infty} (n+c)(n+c-1) a_n \rho^{n+c} \end{aligned}$$

e

$$-l(l+1) \sum_{n=0}^{\infty} a_n \rho^{n+c} = -l(l+1) a_0 \rho^c - l(l+1) \sum_{n=1}^{\infty} a_n \rho^{n+c}$$

e assim,

$$\begin{aligned} c(c-1) a_0 \rho^c + \sum_{n=1}^{\infty} (n+c)(n+c-1) a_n \rho^{n+c} - \sum_{n=1}^{\infty} (n+c-1) a_{n-1} \rho^{n+c} \\ + \lambda \sum_{n=1}^{\infty} a_{n-1} \rho^{n+c} - l(l+1) a_0 \rho^c - l(l+1) \sum_{n=1}^{\infty} a_n \rho^{n+c} = 0 \end{aligned}$$

ou

$$\sum_{n=1}^{\infty} \left\{ [(n+\alpha)(n+\alpha-1) - l(l+1)]a_n + [\lambda - (n+\alpha-1)]a_{n-1} \right\} \rho^{n+\alpha} + [\alpha(\alpha-1) - l(l+1)]a_0 \rho^{\alpha} = 0$$

que resulta em

$$[\alpha(\alpha-1) - l(l+1)]a_0 = 0$$

e

$$[(n+\alpha)(n+\alpha-1) - l(l+1)]a_n + [\lambda - (n+\alpha-1)]a_{n-1} = 0$$

que é a relação de recorrência e pode ser colocada na forma

$$a_n = \frac{(n+\alpha-1) - \lambda}{(n+\alpha)(n+\alpha-1) - l(l+1)} a_{n-1}$$

A relação

$$[\alpha(\alpha-1) - l(l+1)]a_0 = 0$$

nos dá, como possíveis soluções,

$$\alpha = -l, \quad \alpha = l+1$$

Porém, lembrando que a solução tentativa é

$$F = \rho^{\alpha} \sum_{n=0}^{\infty} a_n \rho^n$$

vemos que, se α for negativo, ou seja, se $\alpha = -l$, a solução para F diverge quando $\rho = 0$, e isto não deve acontecer, por causa da finitude da função de onda. Assim, descartamos a possibilidade de que $\alpha = -l$, e resta a outra raiz, $\alpha = l+1$. Substituindo esta raiz na relação de recorrência, obtemos

$$a_n = \frac{(n+l) - \lambda}{(n+l+1)(n+l) - l(l+1)} a_{n-1}$$

Pelo teste da razão, obtemos, para valores grandes de n ,

$$\frac{a_n}{a_{n-1}} = \frac{(n+l) - \lambda}{(n+l+1)(n+l) - l(l+1)} \approx \frac{n}{n^2} \approx \frac{1}{n}, \quad n \text{ grande}$$

A série de Taylor de e^{ρ} é

$$e^{\rho} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\rho^n}{n!}$$

e o teste da razão para esta série fica

$$\begin{aligned} \frac{a_{n+1}}{a_n} &= \frac{n!}{(n+1)!} \\ &= \frac{1}{(n+1)n!} \\ &= \frac{1}{n+1} \\ \frac{a_{n+1}}{a_n} &\approx \frac{1}{n} \end{aligned}$$

Quando $n \rightarrow \infty$, a razão dos coeficientes de e^{ρ} é um múltiplo da razão da série que obtivemos, a exemplo do que ocorre no caso do oscilador harmônico quântico. É preciso que esta série pare em algum valor de a_n , pois senão a função de onda divergiria quando $\rho \rightarrow \infty$, o que não é permitido. Assim, a relação de recorrência deve terminar em algum n . Analisando a relação

$$a_n = \frac{(n+l) - \lambda}{(n+l+1)(n+l) - l(l+1)} a_{n-1}$$

vemos que, se $\lambda = k$, sendo k um inteiro, a série pára quando $n = k-l$, pois

$$a_{k-l} = \frac{(k-l+l) - k}{(k-l+1)(k-l+l) - l(l+1)} a_{k-l-1} = 0$$

e a partir daí, todos os outros a_n são nulos. Além disso, n e l são números inteiros, e o valor mínimo de n é 1. Portanto, o valor mínimo de k é $l+1$. Então, para um valor de k fixo ($k \geq 1$), l varia desde $l = 0$ até $l = k-1$,

enquanto n varia desde 1 até, no máximo, $k-l$, pois em $n = k-l$ a série pára. Assim, teremos polinômios, dependendo dos valores de k e l , começando pelo valor $k = 1$. A relação de recorrência fica

$$a_n = \frac{n+l-k}{(n+l+1)(n+l)-l(l+1)} a_{n-1}$$

e podemos explicitar alguns dos polinômios $F_{k,l}$.

1. $k = 1$

Quando $k = 1$, $l = 0$, e a série pára já no primeiro termo, que é a_0 . Assim, lembrando que $\alpha = l + 1$ e

$$F = \rho^\alpha \sum a_n \rho^n$$

temos

$$F_{1,0} = \rho^{0+1} (a_0 + 0 + \dots) = a_0 \rho$$

e, para $R(\rho)$, achamos

$$R_{1,0}(\rho) = a_0 \rho e^{-\frac{\rho}{2}}$$

2. $k = 2$

Neste caso, l pode ser tanto $l = 0$ como $l = 1$. Para $l = 0$, temos

$$a_n = \frac{n-2}{n(n+1)} a_{n-1}$$

e os termos são a_0 e

$$a_1 = \frac{1-2}{1(1+1)} a_{1-1}$$

$$a_1 = -\frac{1}{2} a_0$$

pois, a partir de a_2 , os termos são nulos. Para F , obtemos

$$F_{2,0} = \rho^{0+1} (a_0 + a_1 \rho + 0 + \dots) = a_0 \rho \left(1 - \frac{1}{2} \rho\right)$$

e, para $R(\rho)$, achamos

$$R_{2,0}(\rho) = a_0 \rho \left(1 - \frac{1}{2} \rho\right) e^{-\frac{\rho}{2}}$$

Quando $l = 1$, temos

$$a_n = \frac{n+1-2}{(n+2)(n+1)-2} a_{n-1} = \frac{n-1}{(n+2)(n+1)-2} a_{n-1}$$

e assim,

$$a_1 = \frac{1-1}{(1+2)(1+1)-2} a_{1-1}$$

$$a_1 = 0$$

A função F fica

$$F_{2,1} = \rho^{1+1} (a_0 + 0 + \dots) = a_0 \rho^2$$

e a função R é

$$R_{2,1}(\rho) = a_0 \rho^2 e^{-\frac{\rho}{2}}$$

e assim sucessivamente, para os outros valores de k . Vamos recordar agora uma das substituições que fizemos,

$$\lambda = \sqrt{\frac{\mu}{2|E|}} \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0\hbar}$$

O raio de Bohr r_0 é definido por

$$r_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{\mu e^2}$$

e, em termos do raio de Bohr, λ fica

$$\lambda = \sqrt{\frac{\mu}{2|E|}} \frac{Z\hbar}{\mu r_0} = \sqrt{\frac{1}{2\mu|E|}} \frac{Z\hbar}{r_0}$$

Mas o resultado que obtivemos é que $\lambda = k$, um inteiro, e portanto,

$$k = \sqrt{\frac{1}{2\mu|E|}} \frac{Z\hbar}{r_0}$$

ou seja,

$$k^2 = \frac{1}{2\mu|E|} \frac{Z^2 \hbar^2}{r_0^2}$$

$$|E| = \frac{1}{2\mu} \frac{Z^2 \hbar^2}{r_0^2 k^2}$$

Lembrando que a energia é negativa, obtemos

$$E_k = -\frac{Z^2 \hbar^2}{2\mu r_0^2 k^2} \quad (9.57)$$

e chegamos à seguinte conclusão: a energia dos átomos hidrogenóides é discretizada, assumindo apenas os valores dados pela equação acima.

Agora, consideremos a outra substituição que fizemos,

$$\rho = \frac{\sqrt{8\mu|E|}}{\hbar} r$$

Usando o valor de E obtido, temos

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{\sqrt{8\mu \left(\frac{Z^2 \hbar^2}{2\mu r_0^2 k^2} \right)}}{\hbar} r \\ &= \sqrt{\frac{4Z^2 \hbar^2 r}{r_0^2 k^2}} \frac{1}{\hbar} \\ &= \frac{2Z\hbar r}{r_0 k} \frac{1}{\hbar} \\ \rho &= \frac{2Z}{kr_0} r \end{aligned}$$

Com esta definição, as funções R ficam

$$R_{1,0}(r) = a_0 \frac{2Zr}{r_0} e^{-\frac{Zr}{r_0}}$$

$$R_{2,0}(r) = a_0 \frac{Zr}{r_0} \left(1 - \frac{Zr}{2r_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2r_0}}$$

e

$$R_{2,1}(r) = a_0 \left[\frac{Zr}{r_0} \right]^2 e^{-\frac{Zr}{2r_0}}$$

No entanto, no início do problema supusemos que a solução geral era

$$\psi(r, \theta, \phi) = \frac{R(r)}{r} \Theta(\theta) \Phi(\phi)$$

e assim, precisamos dividir as funções $R(r)$ por r , o que resulta em

$$R_{1,0}(r) = a_{1,0} e^{-\frac{Zr}{r_0}}$$

$$R_{2,0}(r) = a_{2,0} \left(1 - \frac{Zr}{2r_0} \right) e^{-\frac{Zr}{2r_0}}$$

e

$$R_{2,1}(r) = a_{2,1} r e^{-\frac{Zr}{2r_0}}$$

sendo que as constantes foram incorporadas em $a_{k,l}$. Em termos de ρ ,

$$R_{1,0}(\rho) = a_{1,0} e^{-\frac{\rho}{2}}$$

$$R_{2,0}(\rho) = a_{2,0} \left(1 - \frac{\rho}{2} \right) e^{-\frac{\rho}{2}}$$

e

$$R_{2,1}(\rho) = a_{2,1} \rho e^{-\frac{\rho}{2}}$$

Quando fazemos isso, percebemos que é possível associar as funções R com os polinômios generalizados de Laguerre, que são definidos segundo a fórmula ²¹:

²¹ Os polinômios de Laguerre $L_p(\rho)$ são as soluções da equação diferencial de Laguerre

$$x \frac{d^2 y}{dx^2} + (1-x) \frac{dy}{dx} + py = 0$$

sendo $p = 0, 1, 2, \dots$ um número natural. Os polinômios generalizados de Laguerre $L_{q,p}(\rho)$ são as soluções da equação diferencial generalizada de Laguerre

$$x \frac{d^2 y}{dx^2} + (q+1-x) \frac{dy}{dx} + (p-q)y = 0$$

onde q e p são números naturais. Temos os casos especiais

$$L_{0,p}(x) = L_p(x) \quad L_{q,p}(x) = 0, \quad q > p$$

$$L_{q,p}(x) = \frac{d^p}{dx^q} L_p(x) \quad (9.58)$$

sendo que $L_p(x)$ são os polinômios de Laguerre, definidos pela fórmula de Rodrigues para estes polinômios (ver exercício 9.15):

$$L_p(x) = e^x \frac{d^p}{dx^p} (x^p e^{-x}) \quad (9.59)$$

Alguns polinômios de Laguerre são apresentados na tabela 9.2, enquanto que a tabela 9.3 mostra alguns polinômios generalizados de Legendre.

p	$L_p(x)$
0	1
1	$1 - x$
2	$2 - 4x + x^2$
3	$6 - 18x + 9x^2 - x^3$
4	$24 - 96x + 72x^2 - 16x^3 + x^4$
p	$e^x \frac{d^p}{dx^p} (x^p e^{-x})$

Tabela 9.2: Polinômios de Laguerre $L_p(x)$ para alguns valores de p .

As funções R_l , já divididas por r , ficam ²²

$$R_{k,l}(r) = a_{k,l} e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^l L_{k+l,2l+1}(\rho) \quad (9.61)$$

²² Por exemplo, para a função $R_{2,0}(\rho)$, temos

$$R_{2,0}(\rho) = a_{2,0} \left(1 - \frac{\rho}{2}\right) e^{-\frac{\rho}{2}}$$

que pode ser reescrita como (ver tabela 9.3)

q, p	$L_{q,p}(x)$
1,1	-1
2,1	$2x - 4$
2,2	2
3,1	$-18 + 18x - 3x^2$
3,2	$18 - 6x$
3,3	-6
q, p	$\frac{d^q}{dx^q} L_p(x)$

Tabela 9.3: Polinômios generalizados de Laguerre $L_{q,p}(x)$ para alguns valores de q e p .

$$R_{2,0}(\rho) = -\frac{a_{2,0}}{4} \overbrace{(2\rho - 4)}^{A_{2,0} \quad L_{2,1}(\rho)} e^{-\frac{\rho}{2}}$$

ou

$$R_{2,0}(\rho) = A_{2,0} e^{-\frac{\rho}{2}} L_{2,1}(\rho) \quad (9.60)$$

A expressão 9.61, quando $k = 2$ e $l = 0$, nos dá

$$R_{2,0}(r) = a_{2,0} e^{-\frac{\rho}{2}} \rho^0 L_{2+0,2 \cdot 0+1}(\rho)$$

isto é,

$$R_{2,0}(r) = a_{2,0} e^{-\frac{\rho}{2}} L_{2,1}(\rho)$$

que é idêntica à equação 9.60. Para o caso das outras funções, a demonstração é deixada como exercício para o leitor.

onde α_k são constantes que dependem de k e l , e

$$\rho = \frac{2Z}{kr_0} r$$

A solução para cada função de onda, sem constantes adicionais, é

$$\psi_{k,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{k,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

enquanto que a solução geral fica

$$\Psi(r, \theta, \phi) = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=0}^{k-1} \sum_{m=-l}^{m=l} A_{k,l,m} R_{k,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (9.62)$$

Por fim, lembrando a solução da parte temporal (equação 9.56)

$$T(t) = T_0 e^{-i \frac{E}{\hbar} t}$$

obtemos, para a função de onda total, incorporando todas as constantes em $A_{k,l,m}$,

$$\Psi(r, \theta, \phi, t) = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{l=0}^{k-1} \sum_{m=-l}^{m=l} A_{k,l,m} R_{k,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \phi) e^{-i \frac{E_{k,l}}{\hbar} t} \quad (9.63)$$

que é a solução completa do problema dos átomos hidrogenóides. As funções $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos, dados na tabela 9.1, enquanto que as funções $R_{k,l}(r)$ são definidas pela expressão 9.61, em termos dos polinômios generalizados de Laguerre (equações 9.58 e 9.59, e tabelas 9.2 e 9.3). As constantes $A_{k,l,m}$ são obtidas de acordo com as condições auxiliares do problema, que basicamente definem o modo de preparação das amostras de átomos que estão sendo estudadas. Além disso, a energia dos átomos é discreta e negativa, tendo apenas os valores dados pela expressão 9.57

$$E_k = -\frac{Z^2 \hbar^2}{2\mu r_0^2 k^2}$$

que depende apenas de k , chamado de número quântico principal. Note que, para um dado valor de k , existem k valores possíveis para l , pois $0 \leq l \leq k-1$, e para um dado valor de l , m pode ter os valores $-l \leq m \leq l$, num total de $2l+1$ valores. Todas estas funções têm a mesma energia (são k^2 no

todo), e então, dizemos que a energia das autofunções é degenerada e que as autofunções são degeneradas no índice k . O índice m está associado ao momento angular orbital L_z do elétron ao redor do átomo, sendo que o valor é $m\hbar$. O índice l está associado ao momento angular orbital total do elétron, e ele dá o valor de L^2 , através de $l(l+1)\hbar^2$. Por último, o índice k está associado à energia, como vimos pela expressão acima. Note que o momento angular total e o momento angular L_z também são quantizados, mas não os momentos angulares L_x e L_y , que podem assumir qualquer valor.

Usando valores numéricos para as constantes da expressão acima (veja o apêndice A para os valores numéricos), chegamos ao valor da energia para o átomo de hidrogênio ($Z=1$)

$$E_k = -\frac{13,6 \text{ eV}}{k^2}$$

onde o elétron-volt é uma unidade de energia e a correspondência é $1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$. Os níveis de energia do átomo de hidrogênio são bem definidos e, por causa disso, o espectro de emissão deste (e dos outros) elemento é formado por raias estreitas. Isto discorda das previsões clássicas, mas é muito bem explicado através da teoria quântica, pois as frequências das radiações emitidas estão ligadas às diferenças de energia entre os níveis de energia, ou seja,

$$\begin{aligned} \Delta E_{n,m} = E_n - E_m &= -\frac{13,6}{n^2} - \left(-\frac{13,6}{m^2} \right) = -13,6 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \\ \Delta E_{n,m} &= -13,6 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad n > m \end{aligned}$$

e a frequência será dada por $\Delta E = h\nu$, isto é,

$$\nu = \frac{\Delta E_{n,m}}{h} = -\frac{13,6}{h} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad n > m$$

e como n e m são números naturais, as frequências assumem apenas alguns valores bem definidos, e esses valores previstos concordam muito bem com as medições experimentais. Isto completa nossa discussão acerca deste problema.

9.4 Equação da Difusão

Um fenômeno físico muito importante é o da difusão de alguma substância através de outra. Como exemplos, a difusão de um soluto num solvente, de fumaça através do ar, dos nêutrons num reator nuclear, dos elétrons através de um condutor, do calor através de uma superfície. Todos esses processos envolvem difusão, e assim, é relevante obter uma equação que os descreva.

Fisicamente, ocorre difusão de uma substância através de outra quando o sistema não está em equilíbrio (entendido num sentido geral, não apenas mecânico). Por exemplo, quando colocamos algumas gotas de corante em água, vemos que inicialmente a água muda de cor apenas numa região pequena, mas, com o passar do tempo, toda a água fica colorida e homogênea. Outro exemplo seria um perfume aberto num canto de uma sala. Após um certo tempo, toda a sala fica perfumada. Tanto o corante como o perfume se difundem através de um meio e, quando esse meio fica homogêneo, a difusão cessa. Outro exemplo ocorre com a corrente elétrica, que circula até que seja alcançado um equilíbrio de cargas entre os condutores.

Outra verificação experimental, e mesmo intuitiva, é que a difusão deve ocorrer das regiões onde a concentração de uma dada substância é maior para as regiões onde a concentração é menor. Os três casos acima ilustram perfeitamente esta afirmativa. Portanto, uma grandeza relevante ao nosso problema é a concentração, ou também, densidade, da substância em questão. Essa grandeza deve ser medida em "algo" por unidade de volume, sendo "algo" alguma grandeza relevante associada à substância específica. Nos casos acima, seria a massa, para o corante e para o perfume, e o número de elétrons, para a corrente elétrica. Esta concentração, que pode variar tanto no tempo como na posição, pode ser representada, de uma forma geral, por

$$\rho = \rho(\vec{r}, t)$$

onde \vec{r} reúne toda a parte espacial. Nosso objetivo é obter uma equação diferencial que envolva essa grandeza.

A primeira equação que podemos extrair envolve a seguinte verificação física: se tivermos um certo volume V fechado (mas não necessariamente fixo) no espaço e se nesse volume for colocada uma substância com densidade ρ , os processos difusivos que ocorrem dentro do volume serão tais que a quantidade total de substância permanece constante, sendo, todavia, permitida a

variação tanto do volume V quanto de $\rho(\vec{r}, t)$. Vamos considerar uma quantidade pequena dessa substância, que representaremos por ΔQ e que pode ser escrita como

$$\Delta Q = \rho \Delta V$$

onde ΔV é o pequeno volume ocupado por essa substância. Formalmente, $\Delta Q \rightarrow 0$ e $\Delta V \rightarrow 0$. Esse ΔV não é fixo e ele pode variar à medida que a substância se difunde, como ilustra a figura 9.9.

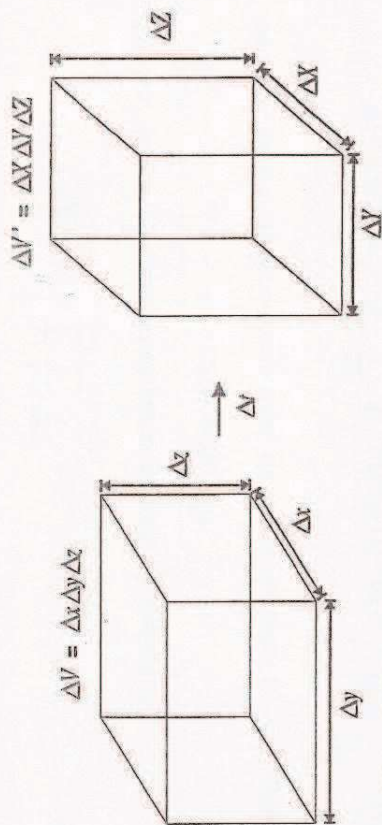


Figura 9.9: Volume ΔV em dois intervalos de tempo diferentes. Note que $\Delta V \neq \Delta V'$.

A situação física de conservação da quantidade de substância, discutida acima, pode ser escrita de maneira matemática como

$$\frac{d}{dt} \Delta Q = 0$$

ou então,

$$\frac{d}{dt} \Delta Q = \frac{d}{dt} (\rho \Delta V) = 0$$

que resulta na equação

$$\Delta V \frac{d\rho}{dt} + \rho \frac{d}{dt} \Delta V = 0 \quad (9.64)$$

A derivada temporal total de ρ é